

# Adsorption du cadmium dans les sols calcaires du Sud-Est de l'Espagne

H Halen, M Garcia-Navarro et R Van Bladel \*

*Université catholique de Louvain, Faculté des sciences agronomiques, unité des sciences du sol,  
Place Croix du Sud, 2, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

(Reçu le 23 février 1990; accepté le 11 novembre 1990)

**Résumé** — Les horizons de surface d'une série de 12 sols calcaires de la région du Sud-Est de l'Espagne sont comparés selon leur capacité de rétention du cadmium. Les résultats expérimentaux sont bien représentés par la relation de Freundlich et mettent en évidence 2 mécanismes distincts d'adsorption selon que les apports en Cd ont lieu à raison de quantités traces ou de quantités plus importantes. Dans les 2 cas, l'analyse statistique indique que les quantités de Cd adsorbées peuvent être valablement estimées à partir des valeurs de CEC ( $\text{AcNH}_4$ ) et des teneurs en calcaire actif. La plus forte adsorption du Cd, par rapport aux sols non calcaires, s'explique par la réactivité des surfaces de calcite (chimisorption et nucléation-précipitation, respectivement aux taux d'apports faibles et élevés en Cd) ainsi que par les pH généralement élevés des sols étudiés ( $7,6 < \text{pH} < 8,6$ ).

La comparaison des isothermes d'adsorption mesurées en milieu chlorure ( $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) et en milieu perchlorate ( $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) montre que la rétention du Cd est principalement déterminée par l'activité du  $\text{Cd}^{2+}$  libre dans la solution du sol.

**métal lourd / cadmium / sol calcaire / calcaire actif / adsorption / Espagne**

**Summary** — **Adsorption capacity of cadmium in some calcareous soils of South-Eastern Spain.** *Top-soil horizons of a series of 12 calcareous soils in South-Eastern Spain (table I) have been compared for their cadmium adsorption capacity. Data closely obey the Freundlich equation and indicate 2 distinct mechanisms of adsorption (fig 1, table II) according to whether the cadmium in the bulk solution is present in trace or in higher amounts. In addition, some precipitation with a concomitant decrease in pH could also occur at initial concentrations of Cd higher than 5 mg/l (fig 2). Statistical analysis (tables III and IV) points out that the adsorbed amounts of Cd may be estimated from the CEC ( $\text{AcNH}_4$ ) values and the active calcium carbonate content. The agreement between the predictive values and the experimental ones is shown to be fairly good (fig 3). The higher adsorption of Cd in comparison with the non-calcareous soils is due to the reactivity of calcite surfaces (chemisorption and nucleation-precipitation, respectively at low and high rates of Cd) and also to the commonly high pH of the soils studied ( $7.6 < \text{pH} < 8.6$ ). Comparison of the adsorption isotherms measured in chloride ( $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) and perchlorate ( $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) media (fig 4) points out that adsorption of Cd is mainly determined by the activity of free  $\text{Cd}^{2+}$  in the soil solution.*

**heavy metal / cadmium / calcareous soil / active  $\text{CaCO}_3$  / adsorption / Spain**

---

\* Correspondance et tirés à part

## INTRODUCTION

Avec l'industrialisation, le sol, outre son rôle premier de support à la production agricole et sylvicole, est de plus en plus amené à répondre à une seconde fonction : celle de milieu tampon pour l'environnement, face aux apports de substances polluantes.

Parmi ces substances polluantes, les métaux lourds occupent une place prioritaire. Ceux-ci sont ajoutés au sol, soit par l'intermédiaire des «additifs» agricoles habituels tels que engrais, li-siers, herbicides et fongicides, eaux d'irrigation, soit *via* l'apport de matériaux potentiellement nuisibles tels que boues d'épuration, composts urbains, «déchets miniers», aérosols industriels. Parmi les causes premières d'une concentration excessive de cadmium dans les sols, on peut citer la métallurgie du zinc ainsi que l'utilisation d'engrais superphosphates.

Du point de vue toxicologique, le Cd revêt un intérêt particulier étant donné son degré de toxicité élevé vis-à-vis des organismes biologiques en général, et son association avec un certain nombre de maladies humaines (Friberg *et al*, 1974; Kjellstrom et Nordberg, 1978; Roels *et al*, 1981; Ryan *et al*, 1982).

Ceci justifie l'importance des recherches effectuées ces dernières années dans le but de cerner les facteurs qui, dans les sols, contrôlent les processus de fixation ou de mobilisation du Cd : les risques de lessivage vers la nappe, tout comme ceux liés à l'absorption du métal par la plante (Mahler *et al*, 1980; Gerritse *et al*, 1983; Verloo *et al*, 1987), sont, en effet, déterminés par l'importance relative de la fraction soluble du métal dans le sol.

Généralement, la distribution du Cd entre les phases solide et liquide du sol est contrôlée par des processus d'adsorption (Alloway, 1990). Dans les terres non calcaires, le pouvoir de rétention du Cd a été mis en relation avec certaines caractéristiques analytiques des sols, telles que le pH, la capacité d'échange cationique CEC, le calcium échangeable ou la somme des bases échangeables (Singh, 1979; Mc Bride *et al*, 1981; King, 1988; Halen et Van Bladel, 1990), la teneur en matière organique (Lévi-Minzi *et al*, 1976) ainsi que le pH (Singh, 1979) et la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Garcia-Miragaya et Page, 1978).

Dans les sols calcaires, le comportement du Cd est susceptible d'être influencé, dans une certaine mesure, par la présence des minéraux

carbonatés, lesquels présentent des surfaces adsorbantes potentiellement importantes pour les métaux lourds (Leeper, 1952; Alloway *et al*, 1988). Vis-à-vis du cadmium, la grande affinité des surfaces de CaCO<sub>3</sub> aux faibles concentrations en Cd s'explique par des réactions de chimisorption attribuées à la similarité entre les rayons ioniques du Cd<sup>2+</sup> et du Ca<sup>2+</sup> (Mc Bride, 1980; Papadopoulos et Rowell, 1988). Cependant, aux concentrations plus élevées, l'activité du Cd<sup>2+</sup> en solution peut être contrôlée par la précipitation de CdCO<sub>3</sub> (Street *et al*, 1977; Cavallaro et Mc Bride, 1978; Soon, 1981).

Parmi les différentes pratiques agronomiques généralement proposées pour limiter les problèmes d'environnement liés à la mobilisation des métaux lourds dans les écosystèmes, la sélection de types de sol apparaît comme une possibilité de premier plan. Étant donné la forte réactivité du CaCO<sub>3</sub> vis-à-vis des métaux lourds et en particulier, vis-à-vis du cadmium, le caractère plus ou moins calcaire des sols pourrait être un élément à prendre en considération dans le choix des terres susceptibles de recevoir des additifs chargés en métaux lourds.

Cependant, dans le cas des sols calcaires, peu de travaux ont été entrepris dans le but de relier la capacité de rétention du Cd aux propriétés physico-chimiques générales du sol. En particulier, la relation entre le pouvoir d'adsorption du Cd et la teneur du sol en CaCO<sub>3</sub> n'a pu encore être établie clairement. Elle ressort notamment de l'étude publiée par Estañ *et al* (1987) mais ne transparaît pas dans les travaux de Lévi-Minzi *et al* (1976), Navrot *et al* (1978) et O'Connor *et al* (1984).

C'est l'objet de cet article, où l'on compare les horizons de surface d'une série de 12 sols calcaires de la région du Sud-Est de l'Espagne, selon leur capacité à fixer le Cd.

## MATÉRIAUX ET MÉTHODES

### Sols

Les échantillons de terre des 12 horizons de surface sélectionnés pour cette étude proviennent des provinces de Murcie et de Valence, dans le Sud-Est de l'Espagne.

Ils diffèrent sensiblement entre eux quant à leur texture et leur teneur en calcaire, mais sont relativement homogènes quant à leur pH (7,6–8,6). Trois des sols étudiés ont un caractère salin (sols 3, 4 et 9) et 3 autres (sols 6, 10 et 12) sont salins sodiques (ESP > 15%).

Les principales propriétés physico-chimiques des échantillons de terre séchés à l'air et tamisés à 2 mm sont renseignées au tableau I. La granulométrie a été réalisée d'après la méthode de la sédimentation, sans destruction du  $\text{CaCO}_3$ , et la minéralogie par diffractométrie aux rayons X. Le pH a été mesuré pour un rapport sol/solution de 1/2.

Le  $\text{CaCO}_3$  équivalent total a été calculé après neutralisation acide (Allison et Moodie, 1965) et le calcaire actif après extraction à l'oxalate d'ammonium 0,2 N selon la méthode Drouineau (Bonneau et Souchier, 1979).

Les teneurs totales en fer et en manganèse, après digestion des sols à l'acide fluorhydrique, et celle du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  libre, après extraction au dithionite de sodium d'après la méthode Dithionite Citrate Bicarbonate, ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique. La capacité d'échange cationique (CEC) a été mesurée par la méthode à l'acétate d'ammonium N à pH 7 ainsi que par la méthode de la dilution isotopique (Van Bladel et Menzel, 1969) au moyen du radioisotope  $^{45}\text{Ca}$ .

Les cations échangeables  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  ont été analysés par absorption atomique après extraction à l'acétate d'ammonium N à pH 7. La teneur en ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) a été calculée par différence avec la valeur de la CEC ( $\text{AcNH}_4$ ).

### Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées selon la technique de mise en équilibre par agitation, en utilisant une solution saline ( $\text{CaCl}_2$ ,  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) de concentrations différentes en chlorure de cadmium (0,01, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 20, 100 et 1 000 mg/l Cd).

Les chlorures ont été préférés aux nitrates et aux perchlorates parce que le chlorure est une composante essentielle des sols à caractère salin. Quelques expériences ont cependant été réalisées dans une solution de perchlorate afin d'étudier l'influence de l'anion complémentaire. Après marquage des solutions initiales au  $^{109}\text{Cd}$  ( $\gamma = 0,088 \text{ MeV}$ ,  $T = 453 \text{ j}$ ), 25 ml de chaque solution sont ajoutés dans des tubes en polyéthylène contenant 0,4 g de sol. Après agitation dans une enceinte thermostatée à  $20^\circ\text{C}$  pendant 16 h, l'équilibre étant atteint, les suspensions sont centrifugées à  $15\,000 \text{ g}$ . On mesure le pH et la conductivité électrique du surnageant et on prélève une aliquote de 5 ml dont l'activité est enregistrée par un spectromètre  $\gamma$  Canberra. Les quantités adsorbées de cadmium se calculent par différence entre les concentrations initiales et d'équilibre.

Les données d'adsorption sont traitées suivant l'équation linéarisée de Freundlich :

$$\log Q = \log K_F + n \log C \text{ (ou } A \text{)}$$

où  $Q$  représente la quantité de Cd adsorbée par unité de poids de sol (mg/kg);  $C$  (ou  $A$ ), la concentration totale en Cd (ou l'activité en  $\text{Cd}^{2+}$ ) dans la solution

d'équilibre (mg/l);  $K_F$ , le coefficient de Freundlich qui représente la quantité de Cd adsorbée pour une concentration (ou activité) unitaire de métal lourd dans la solution d'équilibre ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}/\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) et  $n$ , le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption reflétant le degré de non-linéarité de l'isotherme. Les valeurs de  $K_F$  et  $n$  se calculent par régression linéaire entre les valeurs expérimentales de  $\log Q$  et  $\log C$ .

## RÉSULTATS

### Isothermes d'adsorption

Quelques isothermes d'adsorption représentatives, traitées selon le modèle de Freundlich, sont données sur la figure 1. On constate que les points expérimentaux se répartissent selon 2 segments de droites aux pentes distinctes. Aux faibles taux d'apport en Cd, correspondant aux concentrations initiales de 0,01, 0,1, 0,5, 1 et 5 mg/l Cd, la pente est légèrement inférieure à l'unité (segment 1). Pour les concentrations initiales supérieures à 5 mg/l Cd (segment 2), l'augmentation d'adsorption est proportionnellement moindre, ce qui se traduit par une plus faible valeur de pente.

On peut aussi remarquer que la concentration en Cd, à laquelle correspond le point d'intersection des 2 droites, semble être d'autant plus faible que la capacité d'adsorption des sols est élevée. Des isothermes de configuration similaire ont été observées par plusieurs auteurs (Street *et al*, 1977; Singh, 1979; Jarvis et Jones, 1980; Alloway *et al*, 1988) et notamment dans le cas de sols calcaires (O'Connor *et al*, 1984) ou de matériaux parentaux de sols calcaires, de même que pour l'adsorption du Cd par de la cal-

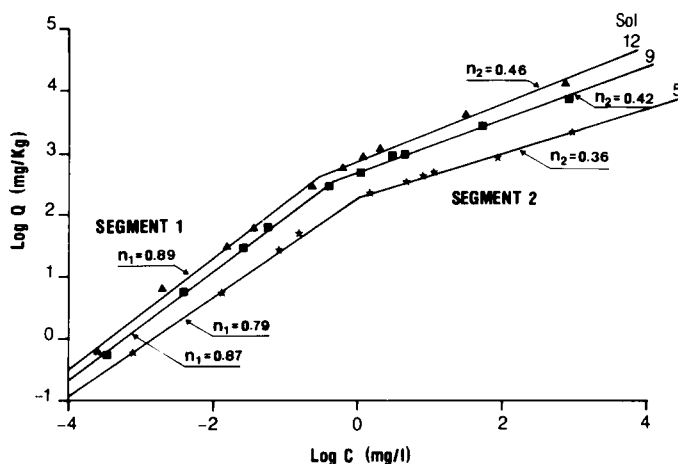


Fig 1. Application de la relation de Freundlich aux isothermes d'adsorption obtenues pour les sols 5, 9 et 12 (tableau I).

Tableau I. Propriétés physico-chimiques des sols calcaires étudiés.

Localité	1 Yecla	2 Archena	3 Totana	4 Alhama	5 P Lumbreras	6 Aguilas	7 Jumilla	8 Abaran	9 Totana	10 Totana	11 Sal	12 Cabanes
Classe texturale USDA (a)	Loam argilo-sableux	Loam	Loam argilo-sableux	Argile	Loam	Loam limoneux	Argile limoneux	Loam argilo-sableux	Loam argilo-sableux	Loam limoneux	Sable	Loam limoneux
Sable (%)	49,2	40,8	14,9	18,8	36,5	18,6	13,7	54,1	13,0	13,4	89,3	5,2
Limon (%)	27,1	37,1	53,3	42,1	46,8	56,2	42,7	24,9	52,3	67,1	5,2	72,4
Argile (%)	23,7	22,1	33,8	39,1	16,7	25,2	43,6	21,0	34,7	19,5	5,5	22,4
Minéralogie (b)	ILL, KI, Cal	Cal>ILL >KI, Chl + Chlg	ILL>Cal KI, Sm> Chl + Chlg	ILL>KI Cal, Chl	ILL>Sm, KI > Chl	ILL, KI> Chl + Chlg >Cal	Cal, ILL>KI, >Sm, Chl	Cal, ILL>Sm KI>Chlg	ILL>Cal >KI, Sm	ILL>Cal, KI>Sm	ILL>KI >Cal	KI, ILL>Cal >Sm>Chl
pH eau 1/2	7,9	7,9	7,6	7,7	8,0	7,8	8,0	8,0	7,7	7,7	8,6	7,8
pH KCl 1/2	7,2	7,5	7,2	7,3	7,5	7,4	7,3	7,5	7,2	7,2	8,2	7,6
CE(ES) (c)	1,4	2,4	4,5	4,3	2,8	15,2	2,4	1,7	4,4	6,2	1,0	11,3
CE (1/2) (d)	0,4	0,7	2,3	2,3	0,7	4,3	0,8	0,6	2,3	2,8	0,2	3,3
CaCO <sub>3</sub> total (%)	20,0	73,0	42,0	42,0	10,0	11,0	49,0	54,0	48,0	48,0	29,7	32,0
CaCO <sub>3</sub> actif (%)	7,0	19,9	13,4	16,1	3,2	4,8	22,1	8,6	17,2	12,4	0,1	11,2
Matière organique (%)	1,3	0,9	1,3	1,8	0,7	2,1	1,8	1,3	1,9	0,6	0,2	5,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> libre (%)	1,3	0,59	2,44	2,89	2,89	6,15	0,91	0,85	1,73	-	1,01	3,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total (%)	4,37	1,51	4,45	4,66	7,69	8,51	3,25	2,32	2,88	-	2,33	5,03
MnO <sub>2</sub> total (%)	0,074	0,039	0,077	0,092	0,102	0,121	0,066	0,059	0,036	-	0,053	0,064
CEC - <sup>45</sup> Ca (meq/100 g)	24,8	7,9	13,7	14,9	8,9	16,3	19,8	11,3	16,8	8,2	2,9	26,8
CEC - AcNH <sub>4</sub> (meq/100 g)	11,3	2,3	9,2	8,7	4,8	9,8	15,1	4,7	11,3	9,1	1,7	17,9
Na (meq/100 g)	0,23	0,11	0,58	0,68	0,6	7,19	0,76	0,11	1,18	8,59	0,01	2,78
K (meq/100 g)	1,04	0,1	0,48	0,89	0,11	0,23	0,88	0,4	0,76	0,35	0,09	1,29

(a) Amerykox et Verheye (1964). (b) KI = kaolinite, ILL = illite, Sm = smectite, Chl = chlorite, Chlg = chlorite gonflante, Chl + Chlg = interstratifié chlorite - chlorite gonflante, Cal = calcite. (c) Conductivité électrique de l'extrait de saturation. (d) Conductivité électrique du surageant au rapport sol : solution de 1 : 2.

cite pure (Papadopoulos et Rowell, 1988). L'aspect brisé de l'isotherme est généralement attribué à l'existence de (au moins) 2 mécanismes distincts d'adsorption.

Les activités des ions libres  $\text{Cd}^{2+}$  ont pu être calculées, à la température de 25 °C, d'après les concentrations totales en cadmium et en chlorure, les constantes d'association ( $K^\circ$ ) des paires ioniques  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdCl}_2^\circ$  et  $\text{CdOH}^+$  soit  $10^{1,98}$ ,  $10^{2,60}$  et  $10^{-10,1}$  respectivement (Wagman *et al*, 1968; Street *et al*, 1977) et en considérant l'équation de Davies pour le calcul des coefficients individuels d'activités \*. Ces activités ont été exprimées en fonction du pH, comme illustré à la figure 2, ce qui permet de faire apparaître que, dans la première partie de l'isotherme, les solutions sont sous-saturées vis-à-vis du  $\text{CdCO}_3$  et le pH reste plus ou moins constant. Ce résultat est conforme à l'hypothèse d'une adsorption du cadmium par chimisorption. Dans la seconde partie de l'isotherme, les solutions d'équilibre sont généralement sursaturées en  $\text{CdCO}_3$ . Une précipitation peut théoriquement avoir lieu, et *a fortiori* si l'on considère que la pression partielle en  $\text{CO}_2$  dans les suspensions a pu être supérieure à celle en équilibre avec l'atmosphère. Dans certains cas cependant (exemple : sol 12), la sursaturation n'est obtenue qu'avec les taux d'apports les plus élevés. Dans tous les cas, la précipitation se traduit par une diminution du pH. Celle-ci peut être attribuée (Mc Bride, 1980; Papadopoulos et Rowell, 1988) à la réaction de précipitation du  $\text{CdCO}_3$  ( $\text{Cd}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CdCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+$ ) et au recouvrement concomittant des surfaces de calcite par le  $\text{CdCO}_3$ . Ce recouvrement empê-

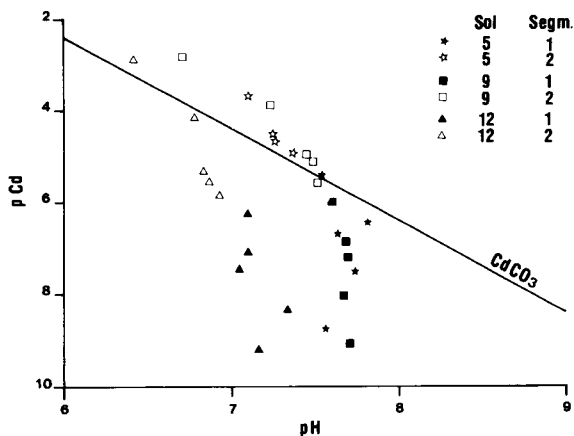


Fig 2. Diagramme de solubilité ( $p\text{Cd}-f(\text{pH})$ ) pour les équilibres  $\text{Cd}^{2+}$  - sol et droite de solubilité du  $\text{CdCO}_3$  (pour  $\text{PCO}_2$  supposé égal à 32,68 Pa).

cherait le système  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  d'exercer son rôle de tampon vis-à-vis de l'acidité générée avec la formation du précipité.

### Quantification de l'adsorption et traitement statistique

Les paramètres des régressions de Freundlich, calculés pour les segments 1 et 2 des isothermes sont repris au tableau II. Le paramètre  $Q_{10 \text{ ppb}}$ , qui représente la quantité de Cd adsorbée pour une concentration de 0,01 mg/l Cd dans la solution d'équilibre, est choisi comme indice représentatif de la capacité d'adsorption dans la zone des traces : il se calcule par régression sur les points expérimentaux correspondant aux concentrations initiales de 0,01–5 mg/l (segment 1). Quant au paramètre  $Q_{1000 \text{ ppb}}$ , défini par analogie avec  $Q_{10 \text{ ppb}}$ , pour une concentration d'équilibre de 1 mg/l, il est retenu comme indice pour évaluer la capacité d'adsorption dans la zone des plus fortes concentrations en Cd. Ce dernier paramètre se calcule par régression sur les points expérimentaux correspondant au segment 1 ou segment 2 des isothermes (concentrations initiales : 5 à 1000 mg/l) selon que le point d'intersection des 2 droites se situe respectivement à droite (sols 5, 8, 10 et 11) ou à gauche (cas général) du point  $\log C = 0$  (fig 1). Il faut souligner qu'en valeur, le terme  $Q_{1000 \text{ ppb}}$  équivaut au coefficient  $K_F$  dégagé des relations de Freundlich pour les segments 1 ( $K_1$ ) ou 2 ( $K_2$ ) des isothermes.

Une étude statistique a été réalisée afin de relier la capacité d'adsorption aux propriétés physico-chimiques des sols. Le sol 10 n'a pas été repris dans cette analyse, étant donné une augmentation sensible de la conductivité électrique, et donc également de la force ionique, dans les solutions équilibrées avec ce sol, ce qui vraisemblablement est à mettre en relation avec une dissolution de gypse.

Au tableau III figurent les coefficients de corrélation simple entre les paramètres  $Q_{10 \text{ ppb}}$  et  $Q_{1000 \text{ ppb}}$  et chaque propriété des sols. Les variables explicatives les mieux corrélées avec l'adsorption, tant dans la région des traces que dans celle des hautes concentrations, sont le calcaire actif, la teneur en argile, la CEC ( $\text{AcNH}_4$ ), la CEC ( $^{45}\text{Ca}$ ) et la teneur en ( $\text{Ca} +$

\* La contribution de l'espèce  $\text{CdCO}_3^\circ$  ( $K^\circ = 10^{4,02}$ , Gardiner, 1974) peut être négligée dans la plage de pH considérée dans ce travail.

**Tableau II.** Paramètres de Freundlich décrivant l'adsorption du cadmium pour 12 sols calcaires du sud-est de l'Espagne.

Sol N°	Segment 1			Segment 2			$Q_{10\text{ ppb}}^{**}$ (mg/kg)	Erreur sur $Q_{10\text{ ppb}}$ (%)	$Q_{1000\text{ ppb}}^{**}$ (mg/kg)	Erreur sur $Q_{1000\text{ ppb}}$ (%)
	$K_1$ (mg/kg)	$n_1$	$r_1^*$	$K_2$ (mg/kg)	$n_2$	$r_2^*$				
1	752,3	0,86	0,998	563,0	0,39	0,993	14,3	8,2	563,0	0,2
2	1017,0	0,90	0,998	653,1	0,31	0,965	15,7	7,4	653,1	0,2
3	523,7	0,84	0,999	474,7	0,43	0,985	11,0	10,1	474,7	0,2
4	1040,2	0,87	0,999	660,4	0,36	0,983	18,8	5,9	660,4	0,2
5	179,2	0,79	0,997	186,7	0,36	0,997	4,7	23,0	179,2	0,6
6	481,8	0,80	0,998	385,9	0,41	0,998	12,1	9,8	385,9	0,3
7	2632,2	0,91	0,999	1005,7	0,36	0,980	39,7	2,7	1005,7	0,1
8	218,9	0,81	0,998	220,8	0,40	0,999	5,2	22,6	218,9	0,5
9	671,2	0,87	0,999	472,3	0,42	0,994	12,2	9,4	472,3	0,2
10	252,1	0,86	0,999	259,9	0,42	0,990	4,8	23,7	252,1	0,4
11	142,6	0,73	0,996	146,4	0,43	0,999	5,0	25,1	142,6	0,9
12	1166,9	0,89	0,996	720,9	0,46	0,993	19,3	6,5	720,9	0,1
Moyenne							13,6		474,4	
Ecart type							9,8		258,9	
Coefficient de variation							72		54	

\* Coefficient de corrélation pour la relation  $\log Q$  vs  $\log C$ ; \*\* Quantité de Cd adsorbée ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) correspondant à une concentration de  $0,01\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Cd ( $Q_{10\text{ ppb}}$ ) ou de  $1\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Cd ( $Q_{1000\text{ ppb}}$ ) dans la solution d'équilibre.

Mg) échangeable. L'analyse prédictive du modèle est considérablement améliorée lorsqu'on utilise des régressions multiples qui prennent simultanément en considération plusieurs proprié-

**Tableau III.** Coefficients de corrélation simple ( $r$ ) entre la capacité d'adsorption du Cd dans la région des faibles ( $Q_{10\text{ ppb}}$ ) et des hautes ( $Q_{1000\text{ ppb}}$ ) concentrations et les propriétés des sols.

	$Q_{10\text{ ppb}}$	$Q_{1000\text{ ppb}}$
Argile	0,71	0,73
pH (eau)	-0,21	-0,42
Matière organique	0,34	0,46
CaCO <sub>3</sub> actif	0,72	0,81
CaCO <sub>3</sub> total	0,29	0,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> libre	-0,12	-0,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	-0,13	-0,17
MnO <sub>2</sub> total	-0,07	-0,15
CEC(AcNH <sub>4</sub> )	0,65	0,68
CEC( <sup>45</sup> Ca)	0,53	0,63
(Ca + Mg) éch.	0,68	0,72

Seuil de signification pour  $n = 11$ ;  $P < 0,01$ ;  $r = 0,736$ ;  $P < 0,05$ :  $r = 0,602$ .

tés des sols. Les relations les plus significatives sont présentées au tableau IV. Il ressort de cette analyse statistique que l'utilisation simultanée de 2 variables explicatives (CaCO<sub>3</sub> actif et CEC AcNH<sub>4</sub>) s'avère très favorable et permet d'expliquer 70% ( $R^2$ , coefficient de détermination multiple) de la variabilité de l'adsorption dans la région des traces et 83% dans la zone des concentrations supérieures. L'introduction de la matière organique comme troisième variable indépendante n'améliore pas significativement la valeur prédictive des équations. Ces dernières s'établissent comme suit :

$$Q_{10\text{ ppb}} = -1,93 + 0,77 (\text{CaCO}_3 \text{ actif}) + 0,87 (\text{CEC (AcNH}_4\text{)}); \quad (1)$$

$$R^2 = 0,70$$

$$Q_{1000\text{ ppb}} = 30,32 + 23,66 (\text{CaCO}_3 \text{ actif}) + 22,92 (\text{CEC (AcNH}_4\text{)}); \quad (2)$$

$$R^2 = 0,83$$

Comme il existe une relation linéaire entre la teneur en argile et le calcaire actif d'une part ( $r = 0,80$ ) et la CEC (AcNH<sub>4</sub>) d'autre part ( $r = 0,58$ ), le pourcentage d'argile, quoique directement corrélié avec l'adsorption (tableau III), n'intervient finalement pas dans l'équation de régression.

**Tableau IV.** Analyse par régression multiple pas à pas reliant la capacité d'adsorption du Cd dans la région des faibles ( $Q_{10 \text{ ppb}}$ ) et des hautes ( $Q_{1000 \text{ ppb}}$ ) concentrations aux propriétés des sols.

Pas de la régression	$Q_{10 \text{ ppb}}$		$Q_{1000 \text{ ppb}}$	
	X	R <sup>2</sup>	X	R <sup>2</sup>
1	CaCO <sub>3</sub> actif *	0,520	CaCO <sub>3</sub> actif*	0,657
2	CEC (AcNH <sub>4</sub> )*	0,696	CEC (AcNH <sub>4</sub> )*	0,832
3	Matière organique	0,734	Matière organique	0,833

X = Variable indépendante (propriété du sol); \* : Variable explicative significative au seuil  $P \leq 0,01$ .

Les capacités d'adsorption estimées au départ des équations 1 et 2 ont été mises en relation avec les valeurs effectivement mesurées, dans le but d'illustrer la dispersion résiduelle des données qui ont servi à ajuster les paramètres (fig 3). On notera que la valeur prédictive de l'équation établie pour la région des traces ( $Q_{10 \text{ ppb}}$ ) est sensiblement inférieure à celle établie pour les concentrations plus élevées. Ceci découle en partie de la plus grande erreur relative liée à l'estimation de  $Q_{10 \text{ ppb}}$  (tableau II) et peut-être égale-

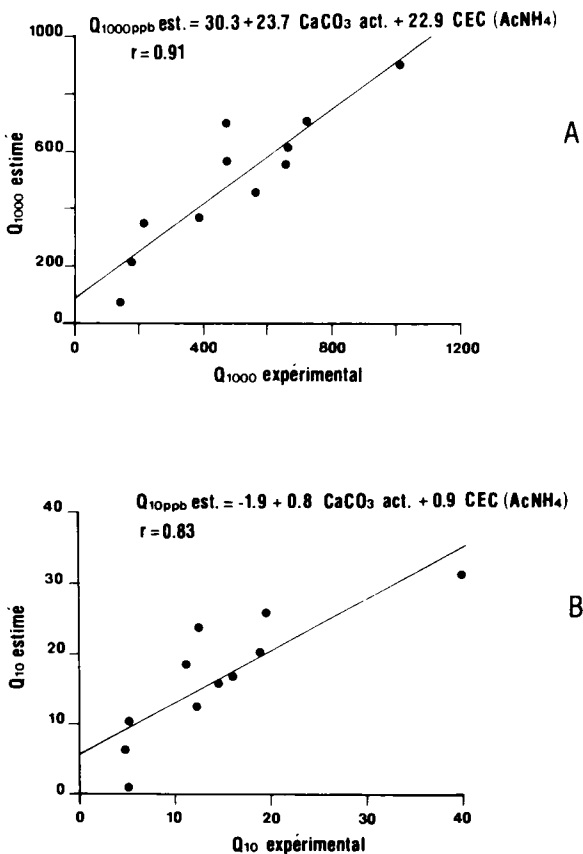
ment, de l'absence dans l'analyse statistique d'autres variables explicatives (complexation organique, Cd préexistant dans le sol, ...).

**DISCUSSION**

En utilisant les valeurs des coefficients de régression partielle et les teneurs moyennes du calcaire actif et de la CEC (AcNH<sub>4</sub>), la contribution relative du CaCO<sub>3</sub> actif à la capacité d'adsorption de ces sols est calculée comme étant d'environ 53 et 57% pour  $Q_{10 \text{ ppb}}$  et  $Q_{1000 \text{ ppb}}$ , respectivement.

Le taux de calcaire actif, quoique non associé directement à la notion de calcaire fin, est un indice qui renseigne sur l'importance des surfaces externes des particules de calcite (Callot et Dupuis, 1979). Cet indice s'avère significativement corrélé avec l'adsorption, tant dans la première ( $r = 0,72$ ) que dans la seconde ( $r = 0,81$ ) partie de l'isotherme de Freundlich. Par contre, on note que le taux du CaCO<sub>3</sub> équivalent total n'explique en rien la variabilité de l'adsorption observée ( $r = 0,29$  et  $0,33$  pour les segments 1 et 2, respectivement). Aux faibles concentrations en Cd (segment 1), la relation entre l'adsorption et la teneur en calcaire actif s'explique vraisemblablement par la chimisorption. Le maintien de la relation adsorption - % CaCO<sub>3</sub> actif aux concentrations plus élevées pourrait s'expliquer par la nucléation du CdCO<sub>3</sub> - ou la formation d'une solution solide Cd<sub>x</sub>CO<sub>3</sub> - Ca<sub>y</sub>CO<sub>3</sub> (Davis *et al*, 1987) à partir des surfaces de calcite couvertes en Cd<sup>2+</sup>. Ce résultat s'accorde également avec l'hypothèse d'un continuum entre adsorption et précipitation, tel que proposé par Comans et Middelburg (1987).

Dans les sols non calcaires, l'adsorption du Cd est avant tout déterminée par des processus



**Fig 3.** Relation entre les valeurs expérimentales de  $Q_{1000 \text{ ppb}}$  (A) ou  $Q_{10 \text{ ppb}}$  (B) et celles estimées par régression linéaire multiple.

d'échange ionique. Considérées conjointement avec le pH, la CEC ou la somme des bases échangeables apparaissent fréquemment comme de bons estimateurs de la capacité d'adsorption des sols (Singh, 1979; Mc Bride *et al*, 1981) ainsi que de leur faculté à prévenir l'adsorption du métal par la plante (Miller *et al*, 1976; Mc Bride *et al*, 1981; Hinesly *et al*, 1982). Dans le cas présent, où l'on s'adresse à une série de sols relativement uniformes du point de vue du pH, la CEC – ou même la somme ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) échangeable – n'explique qu'une part (40–50%) de la variabilité de l'adsorption. Cette fraction n'est d'ailleurs pas différente lorsque l'on considère la CEC ( $^{45}\text{Ca}$ ) plutôt que la CEC ( $\text{AcNH}_4$ ). Ce dernier résultat peut paraître étonnant puisque la CEC ( $^{45}\text{Ca}$ ) est sensée traduire l'ensemble des sites où le calcium est isotopiquement échangeable, c'est-à-dire non seulement les sites d'échange – après saturation en Ca – mais aussi les sites de surface des particules de  $\text{CaCO}_3$  (Lahav et Bolt, 1964; Van Bladel *et al*, 1975).

D'une façon générale, la capacité d'adsorption du cadmium des sols étudiés est particulièrement élevée. Dans une étude similaire (Halen et Van Bladel, 1990) où les isothermes d'adsorption ont été établies en milieu  $\text{CaCl}_2$   $0,0033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , on a mesuré, pour une série de 24 sols non calcaires de Belgique, des valeurs moyennes de  $Q_{10 \text{ ppb}}$  et  $Q_{1000 \text{ ppb}}$  respectivement égales à  $4,5 \pm 8,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  et  $51 \pm 21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Dans l'étude actuelle, l'adsorption est 3 ( $Q_{10 \text{ ppb}}$ ) à 10 fois ( $Q_{1000 \text{ ppb}}$ ) plus importante (tableau II) bien que les isothermes aient été établies à une force ionique largement supérieure. Le surcroît d'adsorption, en sol calcaire, doit être attribué non seulement à la présence de surfaces de  $\text{CaCO}_3$  à haut pouvoir de rétention, mais aussi, indirectement, aux pH généralement élevés de ces sols.

Il convient enfin de souligner qu'en milieu naturel, le comportement des métaux lourds dans le système sol-eau est déterminé en premier lieu par des paramètres physico-chimiques tels que la force ionique de la solution du sol et sa composition. Pour permettre l'analyse des effets des propriétés intrinsèques des sols, ces variables sont éliminées, lors de l'établissement des isothermes d'adsorption, par le recours à une solution saline ( $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) et l'utilisation de rapports sol solution beaucoup plus faibles que ceux en plein champ.

Il est reconnu que les chlorures, fréquemment abondants dans les sols des zones arides, for-

ment des complexes stables avec les ions  $\text{Cd}^{2+}$  (Garcia-Mirayaga et Page, 1976; Bingham *et al*, 1984; O'Connor *et al*, 1984; Palheiros *et al*, 1989). Ceci est illustré à la figure 4 où l'on compare, pour les sols 1 et 9, les isothermes d'adsorption en milieu  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  aux isothermes en milieu  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . On considère que les ions ( $\text{ClO}_4^-$ ) ne forment pas de paires ioniques avec le cadmium (Garcia-Mirayaga et Page, 1976). En milieu  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  par contre, le calcul des équilibres ioniques fait apparaître que, pour les points expérimentaux des segments 1 des isothermes, 51,4% du Cd en solution se trouve sous forme complexée ( $\text{CdCl}^+$  (48,4%),  $\text{CdCl}_2$  (2,9%) et  $\text{CdOH}^+$  ( $\approx 0,1\%$ )) et la fraction restante sous forme de  $\text{Cd}^{2+}$  libre. Cette complexation, encore plus prononcée dans la partie 2 des isothermes (62% aux taux d'apports les plus élevés en  $\text{CdCl}_2$ ) a pour effet de diminuer l'adsorption (fig 4A et C). Toutefois, lorsque les quantités dans l'un et l'autre système sont exprimées en fonction des activités en  $\text{Cd}^{2+}$  dans la solution d'équilibre, les isothermes se révèlent identiques (fig 4B et D). Ceci signifie que les paires d'ions formées en milieu chlorure sont peu ou pas compétitives vis-à-vis du  $\text{Cd}^{2+}$ , pour l'adsorption. Par ailleurs, ceci montre également que les effets de la complexa-

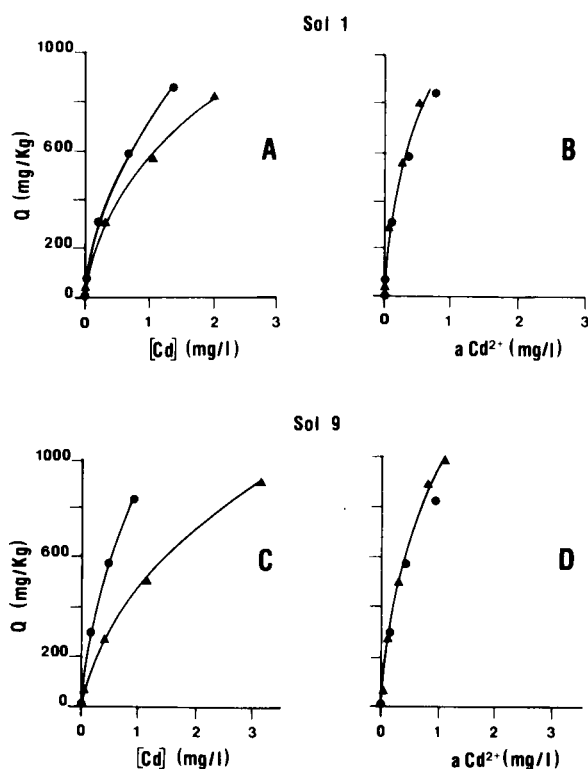


Fig 4. Adsorption du cadmium par les sols 1 (A, B) et 9 (C, D) en fonction de la concentration totale en Cd (A, C) et en fonction de l'activité en  $\text{Cd}^{2+}$  (B, D) dans la solution d'équilibre, en milieu  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (O) et  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $\Delta$ ).



tion du cadmium – de même que, théoriquement, ceux de la force ionique (O'Connor *et al*, 1984; Hirsh *et al*, 1989) – peuvent être raisonnablement prédits à partir d'un calcul des activités des espèces chimiques en solution. Les équations de Freundlich peuvent dès lors être exprimées en termes d'activités (tableau V), ce qui leur donne une portée plus large. Redéfinissant le paramètre  $Q_{10 \text{ ppb}}$  comme la quantité de Cd adsorbée pour une activité de  $8,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (soit  $0,01 \text{ mg/l Cd}^{2+}$ ) dans la solution d'équilibre, la nouvelle équation prédictive s'établit comme suit :

$$Q_{10 \text{ ppb}} = -10,91 + 2,90 (\text{CaCO}_3 \text{ actif}) + 2,96 (\text{CEC} (\text{AcNH}_4));$$

$$R^2 = 0,70$$

## CONCLUSION

En comparaison des sols non calcaires, où la capacité de rétention du cadmium est avant tout déterminée par le pH et les propriétés d'échange de sols (CEC,  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  échangeables), les sols calcaires font preuve d'un pouvoir d'adsorption particulièrement élevé. Ce surcroît d'adsorption est attribué à la forte réactivité des surfaces de calcite, expliquée en termes de chimisorption aux faibles taux d'apports en Cd et en termes de nucléation – précipitation aux taux d'apports plus élevés. Le paramètre calcaire actif semble être un bon estimateur de la plus ou moins grande réactivité du  $\text{CaCO}_3$  vis-à-vis du Cd, alors que la teneur totale en équivalent de  $\text{CaCO}_3$  n'explique

**Tableau V.** Equations de Freundlich ( $Q = K A^n$ ) pour l'adsorption du cadmium dans la région des traces par 12 sols calcaires de la région du Sud-Est de l'Espagne (A activité du  $\text{Cd}^{2+}$ , est exprimé en  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ; Q, quantité de Cd adsorbée, en  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

Sol	K	n
1	2 455	0,86
2	3 507	0,90
3	1 662	0,84
4	3 442	0,87
5	531	0,79
6	1 447	0,80
7	9 202	0,91
8	667	0,81
9	2 221	0,87
10	822	0,86
11	389	0,73
12	3 969	0,89

généralement pas la variabilité de l'adsorption. Les capacités d'adsorption relatives des sols de la zone étudiée peuvent être valablement estimées au départ des valeurs de CEC ( $\text{AcNH}_4$ ) et de teneurs en  $\text{CaCO}_3$  actif.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement Mme N Devilez et M.A Vandenbosch pour leur précieuse collaboration technique. Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches subventionnées par l'Institut pour l'encouragement de la recherche scientifique dans l'industrie et l'agriculture (IRSIA), Belgique.

## RÉFÉRENCES

- Allison FE, Moodie OD (1965) Carbonate. In: *Methods of soil analyses*, part 2 (CA Black *et al*, eds). *Agronomy* 9, Am Soc Agron, Madison, Wisconsin, 1379-1396
- Alloway BJ (1990) Cadmium. In: *Heavy metals in soils* (Alloway BJ, ed), Blackie & son Ltd, 339 p
- Alloway BJ, Thornton I, Smart GA, Sherlock JC, Quinn MJ (1988) Metal availability. *Sci Total Environ* 75, 41-69
- Ameryckx J, Verheye W (1984) Fractions minérales et classification de la texture du sol. *Pédologie* 34, 319-330
- Bingham FT, Sposito G, Strong JE (1984) The effect of chloride on the availability of cadmium. *J Environ Qual* 13, 71-74
- Bonneau M, Souchier B (1979) *Pédologie*. 2. Constituants et propriétés du sol. Masson, Paris, 459 p
- Callot G, Dupuis M (1979) Le calcaire actif des sols et sa signification. *Sci Sol Bull AFES* 198, 17-26
- Cavallaro N, Mc Bride MB (1978) Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci Soc Am J* 42, 550-556
- Comans RNJ, Middelburg JJ (1987) Sorption of trace metals on calcite: applicability of the surface precipitation model. *Geochim Cosmochim Acta* 51, 2587-2591
- Davis JA, Fuller CC, Cook AD (1987) A model for trace metal sorption process at the calcite surface : adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and subsequent solid solution formation. *Geochim Cosmochim Acta* 51, 1477-1490
- Estañ MT, Bolarin MC, Guillen MG (1987) Adsorción de cadmio en suelos calizos. Estimación de parámetros de diversas isoterms por métodos de regresión no lineal. *Agrochimica* 31, 500-509
- Friberg L, Piscator M, Nordberg G, Kjellstrom T (1974) *Cadmium in the environment*, CRC Press, Cleveland, Ohio, Second edn, 248 p

- Garcia-Miragaya J, Page AL (1976) Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of cadmium by Montmorillonite. *Soil Sci Soc Am J* 40, 658-663
- Garcia-Miragaya J, Page AL (1978) Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. *Water Air Soil Pollut* 9, 289-299
- Gardiner J (1974) The chemistry of cadmium in natural water. I. A study of cadmium complex formation using the cadmium specific ion electrode. *Water Res* 8, 23-30
- Gerritse R, Van Driel W, Smilde K, Van Luit B (1983) Uptake of heavy metals by crops in relation to their concentration in the soil solution. *Plant Soil* 75, 393-404
- Halen H, Van Bladel R (1990) Etude des facteurs contrôlant l'adsorption du cadmium dans une série de sols belges. *Rev Agric* 43, (sous presse)
- Hinesly TD, Redborg KE, Ziegler EL, Alexander JD (1982) Effect of soil cation exchange capacity on the uptake of cadmium by corn. *Soil Sci Soc Am J* 46, 490-497
- Hirsch D, Nir S, Banin A (1989) Prediction of cadmium complexation in solution and adsorption to Montmorillonite. *Soil Sci Soc Am J* 53, 716-721
- Jarvis SC, Jones LHP (1980) The contents and sorption of cadmium in some agricultural soils of England and Wales. *J Soil Sci* 31, 469-479
- King LD (1988) Retention of cadmium by several soils of the southeastern United States. *J Environ Qual* 17, 246-250
- Kjellstrom T, Nordberg GF (1978) A kinetic model of cadmium metabolism in human beings. *Environ Res* 16, 248-263
- Lahav N, Bolt GH (1964) Self diffusion of  $^{45}\text{Ca}$  into carbonates. *Soil Sci* 97, 293-299
- Leeper GW (1952) Factors affecting availability of inorganic nutrients in soils with special reference to micronutrient metals. *Annu Rev Plant Physiol* 3, 1
- Levi-Minzi R, Soldatini GF, Riffaldi R (1976) Cadmium adsorption by soils. *J Soil Sci* 27, 10-15
- Mahler RJ, Bingham FT, Sposito G, Page AL (1980) Cadmium enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts, and cadmium uptake. *J Environ Qual* 9, 359-363
- Mc Bride MB (1980) Chemisorption of  $\text{Cd}^{2+}$  on calcite surfaces. *Soil Sci Soc Am J* 44, 26-28
- Mc Bride MB, Tyler LD, Hovde DA (1981) Cadmium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical properties. *Soil Sci Soc Am J* 45, 739-744
- Miller JE, Hassett JJ, Koeppe DE (1976) Uptake of cadmium by soybeans as influenced by soil cation exchange capacity, pH, and available phosphorus. *J Environ Qual* 5, 157-160
- Navrot J, Singer A, Banin A (1978) Adsorption of cadmium and its exchange characteristics in some Israeli soils. *J Soil Sci* 29, 505-511
- O'Connor GA, O'Connor C, Cline GR (1984) Sorption of cadmium by calcareous soils: Influence of solution composition. *Soil Sci Soc Am J* 48, 1244-1247
- Palheiros IB, Costa Duarte A, Oliveira JP, Hall A (1989) The influence of pH, ionic strength and chloride concentration on the adsorption of cadmium by a sediment. *Water Sci Technol* 21, 1873-1876
- Papadopoulos P, Rowell DL (1988) The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *J Soil Sci* 39, 23-26
- Roels H, Lauwerys RR, Buchet JP, Bernard A (1981) Environmental exposure to cadmium and renal function of aged women in three areas of Belgium. *Environ Res* 24, 117-130
- Ryan JA, Pahren HR, Lucas JB (1982) Controlling cadmium in the human food chain: a review and rationale based on health effects. *Environ Res* 28, 251-302
- Singh S (1979) Sorption and release of cadmium in some Canadian soils. *Can J Soil Sci* 59, 119-136
- Soon YK (1981) Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. *J Soil Sci* 32, 85-95
- Street JJ, Lindsay WL, Sabey BR (1977) Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge. *J Environ Qual* 6, 72-77
- Van Bladel R, Menzel R (1969) A thermodynamic study of sodium-strontium exchange on Wyoming Bentonite. *Proc Int Clay Conf* (Tokyo) 1, 619-634
- Van Bladel R, Frankart R, Gheyi HR (1975) A comparison of three methods of determining the cation exchange capacity of calcareous soils. *Geoderma* 13, 289-298
- Verloo M, Willaert G, Eeckout M, De Spiegeleer F (1987) Chemical and biological implications of metal speciation in contaminated soils. In: *Proc Int Conf Heavy Metals in the Environment*, vol 1, New Orleans, sept 87, 253-255
- Wagman DD, Evans WH, Parker VB, Halow I, Bailey SM, Schumm RH (1968) Selected values of chemical thermodynamic properties. NBS Tech Note 270.3 US Dep of Commerce, Nat Bur of Stand, Washington, DC